第 38 卷第 3 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.38, No.3
2017 年 3 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Mar., 2017

管输含蜡原油的化学㶲组成与变化规律

成庆林[1] 甘亦凡[1] 苏文坤[1,2] 王少帅[3] 孙 巍[1] 刘 扬[1]

(1. 东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室，大庆 163318;
2. 中国石化销售有限公司华北分公司石家庄输油管理处，石家庄 050000;
3. 中海油田服务股份有限公司，天津 300452)

摘 要 本文主要对含蜡原油化学㶲进行计算研究。一方面，根据燃料化学反应㶲的常用计算方法，得出了油田含蜡原油的比化学反应㶲，并通过对比前人得出的燃料油的比化学反应㶲值，证明此方法切实可用；另一方面，从化学扩散㶲的一般计算表达式出发，基于管输过程蜡分子的扩散沉积机理，推导得出原油扩散㶲的计算式，并对管输过程中油流扩散㶲的变化情况进行了分析，旨在为以后进一步研究原油输送系统的㶲分析提供理论基础。

关键词 管道输送；含蜡原油；化学㶲；反应㶲；扩散㶲
中图分类号：TK123 **文献标识码**：A **文章编号**：0253–231X(2017)03–0475–07

The Composition and Variation Law of Chemical Exergy in Waxy Crude Oil Pipeline Transportation Process

CHENG Qing-Lin[1] GAN Yi-Fan[1] SU Wen-Kun[1,2] WANG Shao-Shuai[3] SUN Wei[1] LIU Yang[1]

(1. *Key Lab of Ministry of Education for Enhancing Oil and Gas Recovery Ratio, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;*
2. *Oil Transportation Management Office in North China Branch of SINOPEEC Sales Company, Shijiazhuang 050000, China;*
3. *China Oilfield Services Limited, Tianjin 300452, China*)

Abstract In this paper, the chemical exergy in waxy crude oil pipeline transportation process was mainly calculated and studied. On the one hand, the specific chemical reaction exergy of waxy crude oil in oilfield was derived according to the common calculation method for fuel chemical reaction exergy, and the calculation results in this paper was proved to be practically available through comparing the results with fuel oil chemical reaction exergy which was calculated by predecessors. On the other hand, the equation of waxy crude oil diffusion exergy was derived according to the common calculation method of chemical diffusion exergy and the mechanism of waxy crude oil diffusion and deposition, the change situation of oil flow diffusion exergy in pipeline transportation process was then studied. The research on this issue aimed at providing a theoretical basis for further study on the analysis of crude oil transportation system exergy.

Key words pipeline transportation; waxy crude oil; chemical exergy; reaction exergy; diffusion exergy

0 前 言

物质的化学㶲是指物质与环境由于存在化学不平衡 (包括组分和浓度不平衡) 而具有的最大理论做功能力，也就是物质与环境达到化学平衡的过程中所做出的最大可用功。其中，系统与环境仅由于组分不平衡所具有的化学㶲称为系统的反应㶲；而对于浓度不平衡，系统只有通过扩散过程才能达到与环境完全的热力学平衡，通常将系统与环境出于成分 (或浓度) 所具有的化学㶲称为系统的扩散㶲。那么，热力学系统的化学㶲可看作反应㶲和扩散㶲两部分之和。在能量转换系统中，化学㶲是㶲分析和性能优化的一个重要特性参数 [1]。在原油生产系统的㶲分析中经常遇到原油㶲的计算问题，但由于原油组成极其复杂，而且各个油田产出原油的组成特点各有不同，至今尚无一种适当的计算方法。

目前已有很多中外学者对各种燃料的化学反应㶲做了研究。1984 年，信泽寅男 [2] 依据燃料中的碳、

收稿日期：2017-01-04; **修订日期**：2017-02-23
基金项目：国家自然科学基金资助项目 (No.51534004)；黑龙江省普通高校科技创新团队基金项目 (No.2009td08)
作者简介：成庆林 (1972–)，女，黑龙江大庆人，教授，博士，主要从事热力学分析及油气储运系统综合节能的研究。
通信作者：刘 扬，教授，lynepu@126.com

氢、氧、硫、氮的质量分率，分别给出液体燃料与固体燃料的通用计算式；1982 年，J. H. Shich 与 L. T. Fan [3] 在吉布斯自由能方程的基础上，提出了包含 10 种元素 (除 C、H、O、N、S 外，还含 F、C1、Br、I) 的燃料烟通用计算式 (简称 S-F 计算式)，适用于气体、液体、固体各种燃料；1999 年，闫水保等人 [4] 导出了一个固体和液体燃料化学烟的计算式，并发现燃料中各元素成分对烟的作用机制是有差异的，碳元素和硫元素主要是通过发热量来影响烟值，而氢元素、氧元素和氮元素除了发热量，还通过熵变化来影响烟值；2012 年，Song G [5] 提出一种以干基为基准的液、固体燃料化学烟通用计算式，并通过统计结果证明干性液、固体燃料化学烟，无机物及灰分的化学烟可忽略不计；2014 年，Kaushik [6] 提供了常规热电厂中煤、重燃油、天然气等燃料的化学烟计算方法，并提出燃料的化学组成对其化学烟的影响很大，例如重燃油的化学烟随 H-C 比的增大而增大，而天然气中轻质含量减少，重质含量增加，会使燃料的化学烟增加。对于燃料扩散烟的研究则较少。1988 年，朱明善 [7] 在《能量系统的烟分析》一书中首次较为详细的介绍了一般热力学系统化学扩散烟表达式的推导过程。

本文在对国内外有关化学反应烟与扩散烟计算方法进行广泛调研的基础上，结合含蜡原油的组成特点与管输过程的结蜡机理，分别研究给出了原油上述两种化学烟的计算方法，并对其变化规律和影响因素进行了深入探讨，为含蜡原油管输过程的完整烟分析奠定了理论基础。

1 化学反应烟的计算

1.1 反应烟的常用计算式

原则上，燃料的化学反应烟与其他化合物 (或混合物) 的反应烟没有什么区别。只要知道它的组成和生成自由焓，可按相应的方程进行计算，然而实际使用的燃料通常都是含有许多组元的复杂物质，它们的成分很难精密地测定，特别是固体燃料往往由不稳定的分子集合体组成，因此研究者们提出了多种不同的化学反应烟近似计算式。

对于一般液体和固体燃料，包括煤与石油，常采用近似计算的估算方法。燃料烟的各种半经验计算式与近似计算式都可以用于工程烟分析。对于常用液体、气体燃料，由近似计算式的结果与其它计算式的结果偏差一般不超过 4%，可以满足工程烟分析的要求。以下为几种常用的化学反应烟近似算法：

1) 当燃料的发热值已知时，可使用朗特 (Rant) 公式：

液体燃料：

$$E_{\mathrm{xch,l}} = 0.975 Q_{\mathrm{H}} \tag{1}$$

固体燃料：

$$E_{\mathrm{xch,s}} = Q_{\mathrm{L}} + rW \tag{2}$$

其中，Q_{H}，Q_{L} 分别为相应燃料的高位发热值和低位发热值。r 为环境温度下水的汽化潜热，W 为燃料所含水分的质量分数。

2) 当燃料的元素组成已知时，可使用信泽寅男提出的关系式：

液体燃料：

$$E_{\mathrm{xch,l}} = Q_{\mathrm{L}}\left(1.0038 + 0.1365\frac{w(\mathrm{H})}{w(\mathrm{C})} + 0.0308\frac{w(\mathrm{O})}{w(\mathrm{C})} + 0.0104\frac{w(\mathrm{S})}{w(\mathrm{C})}\right) \tag{3}$$

固体燃料：

$$E_{\mathrm{xch,s}} = Q_{\mathrm{L}}\left(1.0064 + 0.1519\frac{w(\mathrm{H})}{w(\mathrm{C})} + 0.0616\frac{w(\mathrm{O})}{w(\mathrm{C})} + 0.0429\frac{w(\mathrm{N})}{w(\mathrm{C})}\right) \tag{4}$$

其中，$w(\mathrm{C})$，$w(\mathrm{H})$，$w(\mathrm{O})$，$w(\mathrm{N})$，$w(\mathrm{S})$ 分别为燃料中碳、氢、氧、氮、硫的质量分数。

3) Szargut-Styrylska(斯蔡尔古特－斯坦罗斯卡) 燃料烟计算公式 [8]：

斯蔡尔古特－斯坦罗斯卡公式 (简称 S-S 公式) 的平均偏差不超过 1%，是相当精确的计算公式，该组公式列于表 1。

以上三种化学烟的估算方法中均需用到原油的发热值，气、液燃料的发热值一般用经验公式进行计算。当燃料的元素组成已知时，燃料的高、低热值分别为：

$$\mathrm{HHV} = [81\omega(\mathrm{C}) + 300\omega(\mathrm{H}) + 26(\omega(\mathrm{S}) - \omega(\mathrm{O}))] \times 4.187(\mathrm{kJ/kg}) \tag{5}$$

$$\mathrm{LHV} = [81\omega(\mathrm{C}) + 246\omega(\mathrm{H}) + 26(\omega(\mathrm{S}) - \omega(\mathrm{O})) - 6\omega(\mathrm{W})] \times 4.187(\mathrm{kJ/kg}) \tag{6}$$

其中，$\omega(\mathrm{C})$、$\omega(\mathrm{H})$、$\omega(\mathrm{O})$、$\omega(\mathrm{S})$、$\omega(\mathrm{W})$ 分别代表燃料中 C、H、O、S 和水分的质量分数。

通过此式计算出大庆原油的高热值为 44898 kJ/kg，在原油高热值的范围 43000~46000 kJ/kg 之内；大庆原油的低热值为 42051 kJ/kg。

表 1　斯蔡尔古特—斯坦罗斯卡燃料㶲计算公式

Table 1　The calculation formula of Szargut- Styrylska fuel exergy

燃料	适用范围	计算公式	偏差
固体燃料 (含硫)	$\frac{o}{c} \leqslant 0.666$	$E_{x,f} = Q_L \cdot \beta_1 + 6740\omega(S)$	
	$\frac{o}{c} > 0.666$	$E_{x,f} = Q_L \cdot \beta_2 + 6740\omega(S)$	
液体燃料		$\frac{E_{x,f}}{Q_L} = 1.0374 + 0.0159\frac{H}{C} + 0.0567\frac{O}{C} + 0.5985\frac{S}{C}\left(1 - 0.1737\frac{H}{C}\right)$	±0.38%

其中 $\frac{H}{C}$、$\frac{O}{C}$、$\frac{S}{C}$ 表示干燃料的原子比率；$\frac{o}{c}$ 表示干燃料的质量比率；$\omega(S)$ 表示硫的质量分数。

表 2　各油田原油比化学反应㶲的计算结果对比

Table 2　The comparison of calculation results for specific chemical reaction exergy in different oilfields

原油		胜利	大庆	大港	前苏联，格罗兹尼	伊朗，轻质
氢碳比 H/C		0.141	0.146	0.150	0.152	0.154
元素分析/%	碳	86.26	85.98	85.67	85.59	85.14
	氢	12.20	12.59	12.81	13	13.13
	硫	0.3	0.9	1.17	1.2	0.21
	氮	0.44	0.39	0.23	0.07	0.17
	氧	0.80	0.14	0.12	0.14	1.35
热值/kJ·kg^{-1}	高热值	44634	44891	45031	45241	45492
	低热值	41872	42041	42131	42298	42519
化学㶲/kJ·kg^{-1}	Rant 法	43518	43769	43905	44110	44354
	信泽法	42848	43055	43169	43355	43586
	S-S 法	43767	43776	43874	44056	44612
偏差/%	Rant 法	0.57	0.02	0.07	0.12	0.58
	信泽法	2.10	1.65	1.61	1.59	2.30

1.2　含蜡原油反应㶲的计算

原油的组成十分复杂，不同产地甚至同一产地不同油井中产出的原油，在组成成分上也有一定差异。原油的组成元素主要有碳、氢、硫、氧、氮五种，其中碳、氢两种元素一般占元素总量的 95%以上，其他元素含量之和往往不到 5%。在原油中还发现含有微量的金属元素、非金属元素及灰分。由于灰分对燃料化学㶲的影响可忽略不计，根据各油田原油的主要元素，使用 rant 法、信泽法及 S-S 法计算相应油田的原油化学反应㶲，并对各种方法的计算结果进行了比较，其中化学反应㶲的计算偏差结果皆以 S-S 法为基准，具体计算结果见表 2。

经过对大庆、胜利等油田所产原油的化学反应㶲进行计算分析，结果显示所得误差均在 2.3%以内，对比前人计算的煤油的化学㶲值 (见表 3) 结果接近。说明本文对各油田原油化学反应㶲的估计切实可用，化学反应㶲的数值基本处于原油的高热值与低热值之间，且原油的反应㶲值符合随 H-C 比的增大而增大的趋势。

在管输过程中原油的化学反应㶲值并非完全不变，这是因为管输过程原油中处于溶解状态的蜡逐渐析出沉积滞留于管壁上，造成油流的化学元素组成改变，主要是碳元素和氢元素，从而造成油流的化学反应㶲损失 [9]。鉴于此部分元素损失相对于管输过程中的原油来说比例较小，所以在实际工程计算时可以忽略不计。

表 3　煤油燃料㶲计算结果比较

Table 3　The comparison of calculation results for kerosene fuel exergy

计算方法	Rant 法	信泽法	S-S 法
煤油/kJ·kg^{-1}	45258.5	44463.4	46308.1

2　含蜡原油的化学扩散㶲

2.1　扩散㶲计算的基准态

一般情况下，基准环境可被描述为一种由地表、海水和大气中所含的稳定物质组成的多元系，内部均匀一致，相对静止，而且其量巨大，可以看作一种物质源与㶲源。对于一个处于约束性平衡态的、温度为 T_0、压力为 P_0 的任意多元系，要计算其化学扩散㶲，为使计算简化且有意义，基准环境组成应与该多元系的 k 种组成物质恰好完全相同。

参考上述基准环境选取方法，取 101325 Pa 和 298.15 K 作为环境的基准压力和温度，并将管输过程的原油看做一个处于约束性平衡态的、温度为 T、压力为 P 的多元系。环境组成的基准物也为烷烃、环烷烃等组分，其摩尔组成与 298.15 K 时原油的组成相同，只不过多元原油体系中每种组分的化学势为 $\mu_{i0}(i=1\sim k)$，而环境中组分的相应化学势为 μ_i^0。

2.2 扩散㶲计算公式的推导

多元系经历可逆过程达到非约束性平衡态时，过程中系统与环境之间有质量交换，与此同时，对环境以外的外界作出最大有用功。如果将系统与环境组成一绝热的联合系统 C，则在此可逆过程中与外界只有功量交换，所交换的也就是最大有用功 $W_{\max}$，按热力学第一定律 $W_{\max}=-\Delta U_{\mathrm{C}}$，得：

$$W_{\max}=\sum_{i=1}^{k} n_{i,0}\left(\mu_{i,0}-\mu_i^0\right)=E_{\mathrm{D}} \tag{7}$$

按照㶲定义，这部分最大有用功也就是系统处于约束性平衡态时的㶲值。它完全是由于多元系在约束性平衡态时的化学势 $\mu_{i,0}$ 与环境的 μ_i^0 有所不同而引起的，并等于各组成物质这两种化学势差值的摩尔加权和，通常称之为“扩散㶲”。换句话说，处于约束性平衡态下的系统与环境仅仅由于浓度或成分不平衡而具有的化学㶲称为系统的“扩散㶲”。由于约束性平衡态时多元系组成物质的摩尔数 $n_{i,0}$ 与任意状态时的相同，即 $n_{i,0}=n_i$，可以把扩散㶲表达式进一步写成更一般的形式：

$$E_{\mathrm{D}}=\sum_{i=1}^{k} n_i\left(\mu_{i,0}-\mu_i^0\right)\quad \mathrm{kJ} \tag{8}$$

显然，对于 1 kmol 的多元系，其扩散㶲为：

$$\bar{e}_{\mathrm{D}}=\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\mu_{i,0}-\mu_i^0\right)\quad \mathrm{kJ/kmol} \tag{9}$$

对于原油管输过程的扩散㶲，可以看作是原油中分子浓度变化的化学反应过程，而此过程中能做出的最大功也就是管输系统的扩散㶲。由于原油体系成分复杂，管输过程中的原油不可看做理想溶液，其扩散㶲的计算可参照实际溶液也就是非理想溶液的扩散㶲计算方法。对于非理想溶液，其溶质和溶剂组分 i 均有如下的表达形式：

$$\mu_i=\mu_i^*(T,P)+RT\ln a_i \tag{10}$$

其中，$\mu_i^*(T,\ P)$ 是溶剂或溶质标准态时的化学势，所对应的标准态是溶液温度 T 和压力 P 下摩尔成分等于 1 时仍能遵守亨利定律的假想的溶质状态。

那么相应摩尔扩散㶲可转化为：

$$\bar{e}_{\mathrm{D}}=\sum_{i=1}^{k} x_i\left(\mu_{i,0}-\mu_i^0\right)=RT_0\sum_{i=1}^{k} x_{i,0}\ln\frac{a_{i,0}}{a_i^0} \tag{11}$$

式中，$a_{i,0}$ 与 a_i^0 分别代表约束性平衡态与非约束性平衡态下非理想溶液 i 组分的活度。

对于非理想溶液的各组分 i，有：

$$a_i=r_i x_i \tag{12}$$

其中，r_i，x_i 分别代表 i 组分的活度系数与摩尔分数。

那么式 (11) 可转化为如下形式：

$$\bar{e}_{\mathrm{D}}=RT_0\sum_{i=1}^{k} x_{i,0}\ln\frac{r_{i,0}x_{i,0}}{r_i^0 x_i^0} \tag{13}$$

式中，$r_{i,0}$，r_i^0 分别为组分 i 在约束性平衡态和非约束性平衡态的活度系数；$x_{i,0}$ 与 x_i^0 分别为组分 i 在约束性平衡态和非约束性平衡态的摩尔分数。由此式可以看出，计算化学扩散㶲涉及的主要参数有两个：组分活度系数 r 与组分摩尔分数 x。

1) 组分摩尔分数的计算

本文通过相平衡理论对系统中原油固液态组分组成进行求解。当热力学体系达到相平衡时，组分各相态的逸度相等：

$$f_i^{\mathrm{L}}=f_i^{\mathrm{S}} \tag{14}$$

组分 i 液固两相的逸度为：

$$f_i^{\mathrm{L}}=\gamma_i^{\mathrm{L}}x_i^{\mathrm{L}}f_i^{\mathrm{oL}}\exp\left(\int_0^{\mathrm{P}}\frac{V_i^{\mathrm{L}}\mathrm{d}P}{RT}\right) \tag{15}$$

$$f_i^{\mathrm{S}}=\gamma_i^{\mathrm{S}}x_i^{\mathrm{S}}f_i^{\mathrm{oS}}\exp\left(\int_0^{\mathrm{P}}\frac{V_i^{\mathrm{S}}\mathrm{d}P}{RT}\right) \tag{16}$$

式中，f_i^{ol} 与 f_i^{os} 分别为组分 i 的液相标准态逸度和固相标准态逸度；V_i^{L} 与 V_i^{S} 分别为组分 i 的液相摩尔体积和固相摩尔体积。

当热力学体系处于低压和中压条件下，组分的体积差对其固液平衡常数的影响较小，Poynting 因子对平衡常数的影响可以忽略，由此得到组分 i 的液固平衡常数为：

$$K_i^{\mathrm{SL}}=\frac{x_i^{\mathrm{S}}}{x_i^{\mathrm{L}}}=\frac{\gamma_i^{\mathrm{L}}}{\gamma_i^{\mathrm{S}}}\frac{f_i^{\mathrm{oL}}}{f_i^{\mathrm{oS}}} \tag{17}$$

式中的标准逸度比可通过下式求得：

$$\frac{f_i^{\mathrm{oL}}}{f_i^{\mathrm{oS}}}=\exp\left(\frac{\Delta H_i^{\mathrm{f}}}{RT}\left(1-\frac{T}{T_i^{\mathrm{f}}}\right)-\frac{1}{RT}\int_T^{T_i^{\mathrm{f}}}\Delta C_{pi}\mathrm{d}T+\frac{1}{R}\int_T^{T_i^{\mathrm{f}}}\frac{\Delta C_{pi}}{T}\mathrm{d}T\right) \tag{18}$$

式中，ΔH_i^{f} 为组分 i 的熔解焓。

对于正构烷烃的溶解焓有 [10]：

$$7<C_{\mathrm{n}}<21 \quad \Delta H_i^{\mathrm{f}}=0.137M_iT_i^{\mathrm{f}} \tag{19}$$

$$8\leqslant C_{\mathrm{n}}<22 \quad \Delta H_i^{\mathrm{f}}=0.192M_iT_i^{\mathrm{f}} \tag{20}$$

$$21\leqslant C_{\mathrm{n}}<38 \quad \Delta H_i^{\mathrm{f}}=0.119M_iT_i^{\mathrm{f}} \tag{21}$$

$$C_{\mathrm{n}}\geqslant 38 \quad \Delta H_i^{\mathrm{f}}=0.1605M_iT_i^{\mathrm{f}} \tag{22}$$

对于异构、环烷烃：

$$\Delta H_i^{\mathrm{f}}=0.05276M_iT_i^{\mathrm{f}} \tag{23}$$

对于芳香烃：

$$\Delta H_i^{\mathrm{f}}=11.2T_i^{\mathrm{f}} \tag{24}$$

随着输送过程温度的降低，当达到蜡组分 i 的溶解温度 (也是凝点) 时，原先溶解于原油中的蜡分子就会结晶析出，Won 提出了如下公式来计算正构烷烃的溶解温度：

$$T_i^{\mathrm{f}}=374.5+0.02617M_i-\frac{20172}{M_i}(M_i\leqslant 450\ \mathrm{g/mol}) \tag{25}$$

$$T_i^{\mathrm{f}}=411.4-\frac{32326}{M_i}(M_i>450\mathrm{g/mol}) \tag{26}$$

Lira-Galeana 建立如下公式来确定非烷烃组分的溶解性质：

$$T_i^f=370.12+0.002403M_i-\frac{15760.33}{M_i}-139.67\exp(-0.008546M_i) \tag{27}$$

通过下式来计算热容变化：

$$\Delta C_{\mathrm{p}i}=C_{\mathrm{p}i}^{\mathrm{L}}-C_{\mathrm{p}i}^{\mathrm{S}}=0.3033M_i-4.635\times 10^{-4}M_iT \tag{28}$$

其中，M_i 代表组分 i 的摩尔质量。

2) 活度系数的计算

本文中采用较为精确的正规溶液理论模型，对活度系数进行计算：

$$\ln r_i=\frac{V_i(\delta_m-\delta_i)^2}{RT} \tag{29}$$

其中，溶解度参数 $\delta_m=\sum\delta_i\phi_i$，而 $\phi_i=x_iV_i(\sum\cdot x_iV_i)^{-1}$。由此可知，只要计算出组分 i 溶解度参数和摩尔体积就可以得出活度系数。

正构烷烃的液相溶解度参数采用 Riazi 和 Al-Sahhaf 建立的关系式：

$$\delta_i^{\mathrm{L}}=8.6-\exp(2.219195-0.54907M_i^{0.3}) \tag{30}$$

其它种类碳氢化合物的液相溶解度参数则采用 Leelvanacihkul 建立的关系式：

异构、环烷烃：

$$\delta_i^{\mathrm{L}}=8.7-\exp\left(2.219195-0.54907M_i^{0.3}\right) \tag{31}$$

芳香烃：

$$\delta_i^{\mathrm{L}}=8.8-\exp\left(2.219195-0.54907M_i^{0.3}\right) \tag{32}$$

组分 i 的固相溶解度参数可按下式计算：

当 M_i<450 g/mol 时：

$$\delta_i^{\mathrm{S}}=7.62+2.24\left[1-\exp\left(-5.975\frac{M_i-48.2273}{628}\right)\right] \tag{33}$$

当 M_i ⩾450 g/mol 时：

$$\delta_i^{\mathrm{S}}=10.30+1.42584\times 10^{-3}(M_i-394.77) \tag{34}$$

组分 i 液相与固相摩尔体积均可以通过下式来计算：

$$V_i^L=V_i^S=M_i/d_{i25} \tag{35}$$

组分 i 在 25°C 时的液相密度采用 Leelvanaichkul 建立的关系式：

正构烷烃：

$$d_{i25}=0.815+0.06272\times 10^{-4}M_i-13.06/M_i \tag{36}$$

异构环烷烃：

$$d_{i25}=0.865+0.06272\times 10^{-4}M_i-13.06/M_i \tag{37}$$

芳香烃：

$$d_{i25}^{=}-0.03\ln M_i+1.02 \tag{38}$$

2.3 扩散㶲的变化规律

本文以大庆某油田原油为例，对其扩散㶲进行了研究，其具体组成参数如表 4 所示 [11]。

以上述原油为例，分别研究了 30~70°C 时，管输原油的摩尔扩散㶲随温度的变化情况，如图 1、2 所示。

由图 1 可以看出，随原油温度的升高，其扩散㶲不断增大，这是因为温度越高，一方面分子的内运

表 4 原油的摩尔组成

Table 4 The molar composition of crude oil

组分	正构烷烃	环烷烃	芳香烃	组分	正构烷烃	环烷烃	芳香烃
C_2	0.239	0	0	C_{26}	0.13	0.648	0.621
C_3	1.031	0	0	C_{27}	0.052	0.517	0.373
i-C_4	0.617	0	0	C_{28}	0.049	0.507	0.351
n-C_4	2.264	0	0	C_{29}	0.033	0.495	0.329
neo-C_5	0.000	0	0	C_{30}	0.032	0.429	0.309
i-C_5	1.426	0	0	C_{31}	0.022	0.383	0.29
n-C_5	2.056	0	0	C_{32}	0.017	0.337	0.271
C_6	2.626	0	0	C_{33}	0.014	0.294	0.246
C_7	4.011	1.062	0.764	C_{34}	0.019	0.247	0.232
C_8	4.149	1.621	1.539	C_{35}	0.012	0.225	0.219
C_9	3.031	1.545	1.577	C_{36}	0.006	0.212	0.214
C_{10}	2.405	1.529	1.63	C_{37}	0.007	0.182	0.199
C_{11}	1.917	1.498	1.664	C_{38}	0.008	0.165	0.185
C_{12}	1.541	1.48	1.803	C_{39}	0.004	0.14	0.178
C_{13}	1.326	1.522	2.03	C_{40}	0.005	0.12	0.175
C_{14}	1.155	1.51	2.26	C_{41}	0.003	0.1	0.169
C_{15}	0.892	1.314	2.168	C_{42}	0.002	0.089	0.163
C_{16}	0.651	1.06	1.958	C_{43}	0.002	0.076	0.155
C_{17}	0.61	0.95	1.789	C_{44}	0.001	0.065	0.153
C_{18}	0.348	0.607	1.224	C_{45}	0.001	0.052	0.144
C_{19}	0.413	0.661	1.559	C_{46}	0.001	0.04	0.148
C_{20}	0.358	0.572	1.577	C_{47}	0.001	0.032	0.138
C_{21}	0.32	0.47	1.517	C_{48}	0.001	0.023	0.135
C_{22}	0.269	0.368	1.323	C_{49}	0.001	0.017	0.135
C_{23}	0.258	0.342	1.276	C_{50}	0	0.012	0.125
C_{24}	0.237	0.271	1.14	C_{50}^{+}	5.585	0	0
C_{25}	0.203	0.244	1.065				

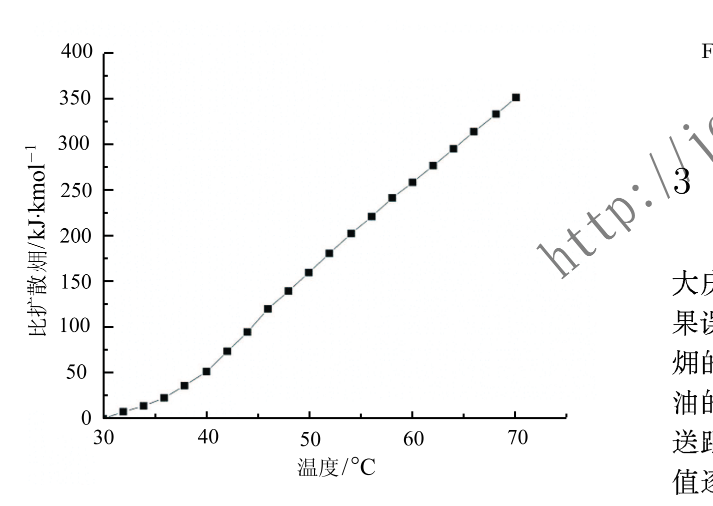


图 1 比扩散㶲随温度的变化情况

Fig. 1 Relationship between specific diffusion exergy with temperature

动越剧烈，分子所具有的化学势越大，进而使扩散㶲值增大；另一方面，浓度差增大，导致扩散㶲随之增大；当油品温度为 46～70°C 时，油温始终高于析蜡点，原油处于液相，随着油温的降低，分子浓度梯度变化较缓慢，导致扩散㶲此时变化较为平缓。由图 2 可以看出，当油品温度降至 46°C，达到析蜡点时，原油中含量较多的蜡分子集中析出，且随着温度的降低，析蜡量越来越大，分子浓度梯度变化剧烈，使得此时原油固相比扩散㶲变化较大，但当降低到一定温度后，油流中蜡分子的析出量逐步减缓，导致固相扩散㶲的变化趋势也相应减缓。以上分析说明，随着输送距离的增加，管道内油温不断降低，原油的扩散㶲值也将逐渐减小，当油温降至原油的析蜡点以后，原油中的蜡分子开始逐渐析出，蜡分子由液态转为固态，化学势降低，使得相应油流的扩散㶲值减小趋势增大，但随着蜡晶析出量的不断减缓，其减小幅度也逐渐变缓。

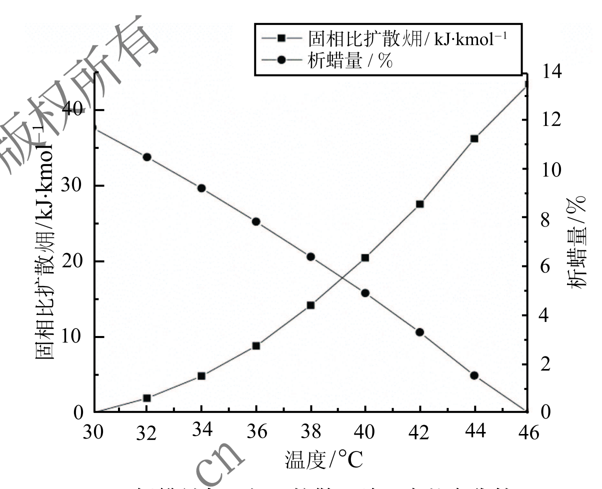


图 2 析蜡量与固相比扩散㶲随温度的变化情况

Fig. 2 Relationship between wax precipitation and solid phase specific diffusion exergy with temperature

3 结 论

本文参考常用的燃料化学㶲计算方法，对胜利、大庆等油田原油的化学反应㶲进行了估算，估算结果误差较小，能满足工程应用需求，还发现化学反应㶲的数值基本处于原油的高热值与低热值之间。原油的化学扩散㶲与原油组分的化学势有关，随着输送距离的增加，油温不断下降，含蜡原油的扩散㶲值逐渐减小，当油温降至析蜡点后，原油的扩散㶲减小幅度变大，但随着蜡晶的不断析出减小幅度逐渐变缓。也就是说，在整个含蜡原油管输过程中，油流的化学总㶲是不断损失的，研究结果可为下一步深入进行原油输送系统㶲分析提供理论基础。

参 考 文 献

[1] 杨东华. 热工问题的㶲分析 [J]. 工程热物理学报, 1981, 2(1): 1–7

YANG Donghua. Analysis of Thermal Engineering Problems by Exergy[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1981, 2(1): 1–7

[2] [日] 能量变换恳话会. 能量有效利用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 131–139
[Japan] Kenhuahui of Energy Transformation. Technology for Effective Use of Energy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 131–139

[3] J H Shich, L T Fan. Estimation of Energy (Enthalpy) and Exergy (Availability) Contents in Structurally Complicated Materials [J]. Energy Soures, 1982, 6(1/2): 1–46

[4] 闫水保, 王为术. 固体与液体燃料化学㶲的估计 [J]. 华北水利水电学院学报, 1999, 20(3): 53–55
YAN Shuibao, WANG Weishu. Estimation of Solid and Liquid Fuel Chemical Exergy [J]. Journal of North China University of Water Resources and Electric Power, 1999, 20(3): 53–55

[5] Song G, Xiao J, Zhao H, et al. A Unified Correlation for Estimating Specific Chemical Exergy of Solid and Liquid Fuels [J]. Energy, 2012, 40(1): 164–173

[6] Kaushik S C, Singh O K. Estimation of Chemical Exergy of Solid, Liquid and Gaseous Fuels Used in Thermal Power Plants [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 115(1): 903–908

[7] 朱明善. 能量系统的㶲分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1988: 63–99
ZHU Mingshan. The Analysis of Energy System by Exergy [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1988: 63–99

[8] Szargut J, Styrylska T. Angenärhte Bestimmung Der Exergievon Brennstoffen [J]. Brennst-Wärme-Kraft, 1964, 16: 96–589

[9] 杨筱蘅, 张国忠. 输油管道设计与管理 [M]. 石油大学出版社, 1996: 120–192
YANG Xiaoheng, ZHANG Guozhong. Design and Management of Oil Pipeline [M]. Petroleum University Publishing House, 1996: 120–192

[10] Chen W H, Zhao Z C. Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude Oils [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(5): 685–689

[11] 陈五花. 原油中石蜡沉积的热力学研究 [D]. 大连理工大学, 2006
CHEN Wuhua. The Thermodynamic Research of Wax Precipitation in Crude Oils [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006